

2

396.40405X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): NINOMIYA, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: August 1, 2001  
Title: PROCESS FOR RECOVERING  
DITRIMETHYLOLPROPANE  
Group: Not yet assigned

J1017 U.S. PTO  
09/918648  
08/01/01

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

August 1, 2001


Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicants hereby claim the right of priority based on Japanese Patent Application Nos. 235578/2000, 235580/2000, 235582/2000, 235583/2000, and 235584/2000, filed August 3, 2000.

Certified copies of said Japanese Applications are attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 8月 3日

出願番号

Application Number:

特願2000-235578

出願人

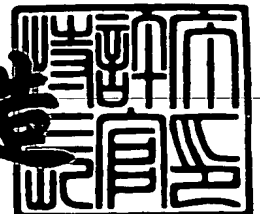
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2001年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3036823

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P2000-077  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C07C 29/14

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 二宮 暎之

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通り 3 丁目 1 0 番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジトリメチロールプロパンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、蒸留釜残からジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去した留分中のホルマル化合物を酸分解した後、溶媒を用いて晶析することを特徴とするジトリメチロールプロパンの製造方法。

【請求項 2】 ジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分の除去を薄膜蒸留により行なう請求項 1 に記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

【請求項 3】 鉱酸および／又は有機酸を用い、20～180℃でホルマル化合物の酸分解を行う請求項 1 に記載のジトリメチロールプロパンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジトリメチロールプロパン（以下 d i -TMP と称す）の製造方法に関する。d i -TMP はポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

トリメチロールプロパン（以下、TMP と称す）は工業的には塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒド（以下、NBD と称す）とホルムアルデヒドとのアルドール縮合及び交叉カニッツアロ反応によって製造される（米国特許第 3, 0 9 7, 2 4 5 号等）。d i -TMP は TMP を製造する際の副生物として生成し、これを回収することにより得られる。

すなわち、NBD とホルムアルデヒドとの反応生成液を濃縮後または濃縮せずに溶媒を用いて抽出することで実質的に蟻酸ソーダを含まない TMP 抽出液（粗

TMP) が得られる。この粗TMPを高真空下の蒸留で精製した後の蒸留釜残中にはTMPが1～10%、di-TMPが20～50%含まれている。

特開昭47-30611号には、この釜残から酢酸エチルを用いた晶析でdi-TMPを精製する方法が記載されている。また特開昭49-133311号には、ギ酸ソーダの存在下、水溶媒により晶析する方法が記載されている。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

TMPの蒸留釜残からの再結晶操作でdi-TMPを得る際に、特開昭47-30611号のように、酢酸エチル等の有機溶媒を用いると高純度のdi-TMPを得ることができない。

また、特開昭49-133311号のように、水を用いた晶析方法では、蒸留釜残が着色している場合、着色成分をほとんど取り除くことができない。

本発明の目的は、TMP製造における粗TMPの蒸留釜残よりdi-TMPを分離回収する際に、着色成分を除去し、高純度のdi-TMPを得る方法を提供することである。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、高純度のdi-TMPが得られない原因が、粗TMPの蒸留釜残中に含まれているTMP2分子とホルムアルデヒドとの直鎖状ホルマール（以下、bis-TMPと称す）が晶析により分離されないためであるので、di-TMPより高沸点の成分および蟻酸ソーダのような塩を除去した後の蒸留釜残に適量の酸を添加してbis-TMPを選択的に分解した後、これを晶析すると着色が無く、高純度のdi-TMPが得られることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0005】

即ち本発明は、塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残からジトリメチロールプロパンを回収するに際し、蒸留釜残からジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成

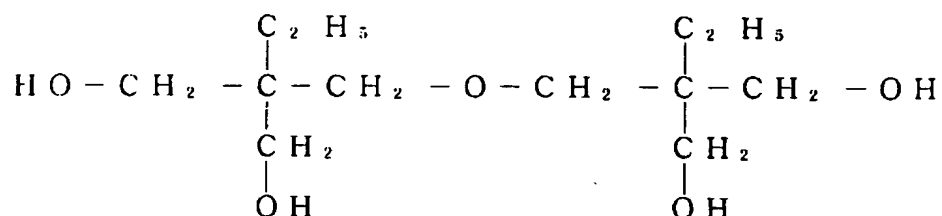
分を除去した留分中のホルマル化合物を酸分解した後、溶媒を用いて晶析することを特徴とするジトリメチロールプロパンの製造方法である。

【0006】

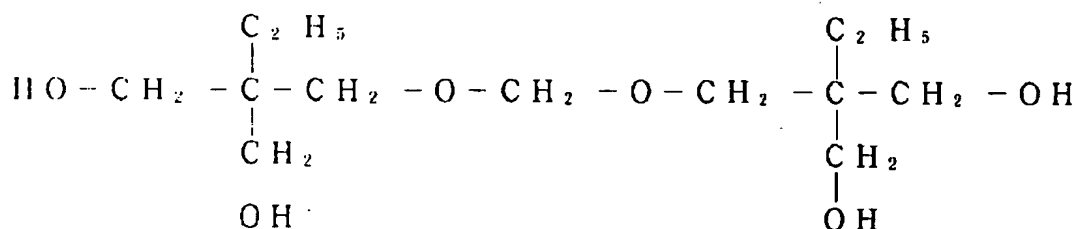
【発明の実施の形態】

本発明の製品であるジトリメチロールプロパン (di-TMP) は化1、ビストリメチロールプロパン (bis-TMP) は化2で表される。

【化1】



【化2】



【0007】

本発明でのNBDとホルムアルデヒドとの反応液からのTMPの分離には、反応生成液を濃縮後または濃縮せずに、溶媒を用いて抽出することにより実質的に蟻酸ソーダを含まないTMP抽出液(粗TMP)が得られる。

TMPを抽出する際の溶媒としては、酢酸ブチル、酢酸エチル等の脂肪族エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等の脂肪族ケトン、イソブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコールおよびシクロヘキサノール等のアルコール類、イソブチルアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド等のアルデヒド類などが挙げられ、これらの混合溶媒を用いることもできる。

NBDとホルムアルデヒドとの反応液からTMPを抽出して得られた粗TMPを高真空下の蒸留で精製することで、TMP製品と蒸留釜残とに分離され、この蒸留釜残からdi-TMPを回収する。

## 【0008】

本発明では、まず該釜残から蒸留により *d i*-TMP よりも高沸点の成分を除去する。これによって着色成分と蟻酸ソーダのような塩を殆ど無くすることができ。その際、薄膜蒸留により *d i*-TMP を留出させることが効率的である。薄膜蒸留をする時の温度は  $130 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $160 \sim 250^{\circ}\text{C}$  である。また、圧力は  $133\text{ Pa}$  以下である。薄膜蒸留をする時の温度が低いほど留出側の *d i*-TMP に対する *b i s*-TMP の比率が小さくなり、着色成分の除去効率も向上する。

## 【0009】

次に、得られた留出液に酸を添加することで、該留出液に残存する *b i s*-TMP を選択的に分解する。

この酸分解反応に用いる酸として、硫酸、りん酸のような鉱酸や、パラトルエンスルホン酸（以下、PTSA と称す）のような有機酸を用いることができる。通常これらの酸は工業製品をそのまま使用でき、更に精製を行う必要はない。

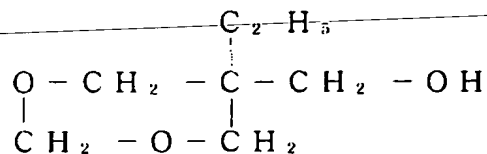
## 【0010】

酸分解反応では薄膜蒸留の留出成分に対して  $0.2 \sim 10\%$ 、好ましくは  $0.3 \sim 1\%$  の酸を使用する。これよりも酸が少ない時は *b i s*-TMP 等のアセタール類の分解反応が起こらないか、又は非常に時間がかかる。又、酸が多い場合、酸分解反応後の *d i*-TMP の単離操作が複雑になる。

酸分解反応は、温度が  $60 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $80 \sim 110^{\circ}\text{C}$  の熔融状態において、 $1 \sim 20$  時間、好ましくは  $3 \sim 6$  時間、攪拌下で行なう。

なお、酸分解反応において *b i s*-TMP が分解して TMP および TMP の環状ホルマール（次式の *cyclic TMP formal*、以下 CMF と称す）を生成するが、これらを蒸留により分離・回収した後、次の晶析を行うことが *d i*-TMP の回収率を向上させる上で好ましい。

## 【化3】





## 【 0 0 1 1 】

本発明では該酸分解反応混合物に溶媒を加えて晶析することにより精製 d i - T M P を得る。d i - T M P を晶析する際の溶媒としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン等の脂肪族エーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の脂肪族エステル、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等の脂肪族アルコールなどの有機溶媒が挙げられ、これらを単一、又は混合して使用する。

溶媒の使用量は、T M P 回収後の釜残の 0. 5 ～ 1 0 重量倍、好ましくは 1 ～ 4 重量倍である。溶媒の使用量がこの範囲よりも少ない時は、結晶品質が悪化するか、又は結晶が得られない。この範囲よりも多い時は溶媒回収負荷が大きくなることから工業的に不利となる。

## 【 0 0 1 2 】

d i - T M P の晶析操作は、先ず酸反応混合物と溶媒を透明な溶液が得られるまで加熱混合し、その後攪拌しながらゆっくりと冷却する。通常、5 0 ～ 7 0 ℃ に加温し、その後室温程度まで冷却する。より高収率で結晶を得るためには室温よりも低い温度、好ましくは 0 ～ 1 ℃ まで冷却する。得られた結晶を洗浄し、濾過、遠心分離等によって分離し、乾燥することで、高純度の d i - T M P が得られる。

なお、d i - T M P の晶析時に発生する結晶洗浄液および乾燥時に回収される溶媒は晶析用の溶媒として使用できる。

## 【 0 0 1 3 】

本発明では T M P を留去した蒸留釜残の薄膜蒸留を行うことで、着色成分が極めて効率良く除去される。また、着色成分の除去を除去した後、酸と反応させることにより b i s - T M P が選択的に分解され、T M P と C M F が生成するので、晶析により高純度の d i - T M P を容易に得ることができる。

すなわち本発明では、T M P を留去した蒸留釜残のガードナー色数が 18 程度であっても、薄膜蒸留により全く着色成分を含まない d i - T M P が得られる。

## 【 0 0 1 4 】

## 【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例における着色度はハーゼン色数（J I S K - 0 0 7 1 - 1）及びガードナー色数（J I S K - 0 0 7 1 - 2）により測定した。%および p p m は重量基準の数値である。

## 【 0 0 1 5 】

## 製造例

特開平 1 1 - 4 9 7 0 8 号に記載された方法により、ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドより TMP を合成した。反応終了後、低沸点である原料や副生物を回収、除去し、得られた粗 TMP を薄膜蒸発器で蒸留した。釜残の組成は以下の通りであった。

TMP	1 0 . 0 %
d i - TMP	3 9 . 6 %
b i s - TMP	3 0 . 8 %
その他の有機副生物	1 9 . 6 %
塩	3 0 0 0 p p m
色（ガードナー色数）	1 8

## 【 0 0 1 6 】

## 実施例 1

製造例の釜残を 2 3 5 °C、1 3 P a 以下で薄膜蒸留して d i - TMP を留出させ、d i - TMP よりも高沸成分、及び、塩を分離した。得られた留出成分 4 9 . 0 g に P T S A 0 . 3 g （約 0 . 6 %）を加え 9 0 °C で 6 時間、酸分解反応を行った。反応混合物に酢酸エチル 9 8 . 0 g を加え、溶液が透明になるまで加熱攪拌した。酸反応後の組成は次の通りであった。

TMP	3 2 . 6 %
d i - TMP	4 6 . 1 %
CMF	1 0 . 7 %
b i s - TMP	0 . 0 %
その他の有機副生物	1 0 . 6 %

これを攪拌しながら4時間かけてゆっくりと室温（20℃）まで冷却した。得られた結晶を濾別し、酢酸エチル49.0gで2回洗浄した後、乾燥し、5.9gの結晶を得た。得られた結晶のd i -TMP純度は96%であった。また、該結晶の色はハーゼン色数で20程度であった。

【0017】

#### 比較例1

製造例の釜残1000gを酢酸エチル1000gに加熱しながら溶解した。この溶液を攪拌しながら20℃までゆっくり冷却し、その後しばらく20℃まま攪拌を続けた。6時間後、得られた結晶を濾別し、酢酸エチル1000gで十分に洗浄した後、乾燥し、520gの結晶を得た。得られた結晶はd i -TMPが57%、b i s -TMPが39%であった。また、該結晶の色はハーゼン色数で150程度であった。

【0018】

#### 【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明により、TMPを精製する際に生じる蒸留釜残をd i -TMPより高沸点の成分を除去した後にホルマール化合物を酸分解し、その後、晶析することで、高純度のd i -TMPが得られる。

本発明により着色成分を含まない高純度のd i -TMPを容易に得ることができ、ポリアクリレート、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン、アルキッド樹脂、合成潤滑油等の原料として有効に用いられることから、本発明の工業的意義は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塩基性触媒下ノルマルブチルアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応によるトリメチロールプロパンの製造法において、該反応液からトリメチロールプロパンを蒸留により回収した後の蒸留釜残から高純度のジトリメチロールプロパンを回収する。

【解決手段】 蒸留釜残からジトリメチロールプロパンよりも高沸点の成分を除去した留分中のホルマール化合物を酸分解した後、溶媒を用いて晶析する。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-235578
受付番号	50000987601
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 8月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 8月 3日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社